



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|---|-----------|---|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/032 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 95/15741 (43) Date de publication internationale: 15 juin 1995 (15.06.95) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/01444 (22) Date de dépôt international: 9 décembre 1994 (09.12.94) (30) Données relatives à la priorité: 93/14882 10 décembre 1993 (10.12.93) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PIOT, Bertrand [FR/FR]; 13, rue du Transvaal, F-92250 La Garenne-Colombes (FR). SIRUGUE, Sylvie [FR/FR]; 17, boulevard du Maréchal-Joffre, F-92340 Bourg-la-Reine (FR). PA-TRAUD, Jeanne [FR/FR]; Tour Palerme 1216, 142, boulevard Masséna, F-75013 Paris (FR). MARTIN, Marie-José [FR/FR]; 128, boulevard Exelmans, F-75016 Paris (FR). (74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR). | | (81) Etats désignés: BR, CA, CN, HU, JP, PL, RU, US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i> |
| (54) Title: EYELASH AND EYEBROW MAKE-UP COMPOSITION STABILISED BY A MIXTURE OF OXYETHYLENE DERIVATIVES (54) Titre: COMPOSITION DE MAQUILLAGE DES CILS ET DES SOURCILS STABILISEE PAR UN MELANGE DE DERIVES OXYETHYLENES (57) Abstract <p>An eyelash and eyebrow make-up composition consisting of a fatty phase based on one or more waxes with a melting point of 50-110 °C, and an aqueous phase based on a solution of one or more water-soluble film-forming polymers. The composition contains an emulsifier and a microorganism growth inhibitor in the form of a mixture including at least one C₁₀₋₂₀ oxyethylene glyceryl acylate and at least one second C₁₀₋₂₀ oxyethylene glyceryl acylate or non-oxyethylene glyceryl acylate, selected such that the final mixture HLB according to Griffin is 6-15, and containing 0-14 wt % of one or more class I waxes having a Reinhold standard needle penetration at 25 °C of 1-7.5, and 2-40 wt % of one or more class II waxes having a Reinhold needle penetration at 25 °C of 7.5-217, the weight ratio of class I wax(es) to class II wax(es) being lower than 2.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne une composition de maquillage des cils et des sourcils constituée d'une phase grasse à base de cire(s) de point de fusion compris entre 50 et 110 °C et d'une phase aqueuse à base de polymère(s) filmogène(s) hydrosoluble(s) en solution, contenant à titre d'agent émulsionnant et d'agent inhibiteur de la croissance des microorganismes, un mélange comprenant au moins un acylate (C_{10-C20}) de glycéryle oxyéthyléné et au moins un deuxième acylate (C_{10-C20}) de glycéryle oxyéthyléné ou un acylate de glycéryle non oxyéthyléné, choisis de telle sorte que le HLB final, au sens de GRIFFIN, dudit mélange, soit compris entre 6 et 15, et contenant de 0 à 14 % en poids de cire(s) I ayant une pénétration à l'aiguille à 25 °C selon la norme REINHOLD comprise entre 1 et 7,5 et de 2 à 40 % en poids de cire(s) II ayant une pénétration à l'aiguille à 25 °C selon REINHOLD comprise entre 7,5 et 217; le rapport en poids cire(s) I/cire(s) II étant inférieur à 2.</p> | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | |
|----|---------------------------|----|--|----|-----------------------|
| AT | Autriche | GB | Royaume-Uni | MR | Mauritanie |
| AU | Australie | GE | Géorgie | MW | Malawi |
| BB | Barbade | GN | Guinée | NE | Niger |
| BE | Belgique | GR | Grèce | NL | Pays-Bas |
| BF | Burkina Faso | HU | Hongrie | NO | Norvège |
| BG | Bulgarie | IE | Irlande | NZ | Nouvelle-Zélande |
| BJ | Bénin | IT | Italie | PL | Pologne |
| BR | Brazil | JP | Japon | PT | Portugal |
| BY | Bélarus | KE | Kenya | RO | Roumanie |
| CA | Canada | KG | Kirghizistan | RU | Fédération de Russie |
| CF | République centrafricaine | KP | République populaire démocratique de Corée | SD | Soudan |
| CG | Congo | KR | République de Corée | SE | Suède |
| CH | Suisse | KZ | Kazakhstan | SI | Slovénie |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SK | Slovaquie |
| CM | Cameroun | LK | Sri Lanka | SN | Sénégal |
| CN | Chine | LV | Lettonie | TD | Tchad |
| CS | Tchécoslovaquie | MC | Monaco | TG | Togo |
| CZ | République tchèque | MD | République de Moldova | TJ | Tadjikistan |
| DE | Allemagne | MG | Madagascar | TT | Trinité-et-Tobago |
| DK | Danemark | ML | Mali | UA | Ukraine |
| ES | Espagne | MN | Mongolie | US | Etats-Unis d'Amérique |
| FI | Finlande | | | UZ | Ouzbékistan |
| FR | France | | | VN | Viet Nam |
| GA | Gabon | | | | |

composition de maquillage des cils et des sourcils stabilisée par un mélange de dérivés oxyéthylénés

La présente invention concerne des compositions de maquillage des cils et des sourcils constituée d'une phase grasse à base de cire dispersée dans une phase aqueuse contenant de(s) polymère(s) filmogène(s) hydrosoluble(s), la dispersion étant stabilisée par un
5 mélange d'acylates de glycéryle oxyéthylénés ou un mélange d'acylates de glycéryle oxyéthyléné(s) et non oxyéthyléné(s).

Généralement, les mascaras sont des émulsions cire-dans-eau dont la stabilité physique est assurée par la présence d'agents tensio-actifs et la stabilité bactériologique est assurée par la présence de
10 conservateurs en quantité suffisante.

Cependant, ces compositions de maquillage sont mal supportées par les personnes ayant les yeux très sensibles. La présence de certains tensio-actifs ou de conservateurs irritants, dans ces produits, provoquent chez ces personnes des désagréments de confort.

15 Les mascaras doivent également présenter de bonnes propriétés cosmétiques. En particulier, les cils maquillés doivent être souples, ce qui rend le maquillage confortable pour l'utilisatrice.

Le but de la présente invention est donc de mettre en oeuvre des mascaras stables, préservant la souplesse des cils maquillés et pouvant
20 être parfaitement tolérés par des yeux sensibles.

La demanderesse a découvert de manière surprenante que certains mélanges d'acylates de glycéryle particuliers permettaient de stabiliser physiquement et bactériologiquement les compositions de maquillage constituées d'une phase grasse à base de cire et d'une phase aqueuse à
25 base de polymère(s) filmogène(s) en solution. D'autre part, la demanderesse a constaté que ces mélanges de tensio-actifs non-ioniques émulsionnants permettaient d'obtenir des produits de maquillage dont les propriétés de tolérance sont satisfaisantes même pour les yeux les plus sensibles.

30 Les propriétés bactéricides de ces mélanges d'acylates de glycéryle particuliers permettent d'éviter l'utilisation des

conservateurs dans les mascaras ou de réduire notablement leur teneur en agents conservateurs et d'améliorer ainsi leur tolérance vis-à-vis des yeux les plus sensibles.

5 La demanderesse a découvert également qu'en utilisant ces mélanges d'acylates de glycéryle particuliers dans des compositions de maquillage contenant une formulation de cire particulière, on obtenait des mascaras présentant à la fois de bonnes propriétés bactéricides et de bonnes propriétés de souplesse.

10 La présente invention a donc pour objet une composition de maquillage des cils et des sourcils contenant une phase grasse à base d'une formulation de cire particulière définie ci-après, et comme émulsionnant et bactéricide un mélange d'acylates de glycéryle définis ci-après.

15 L'invention a également pour objet un procédé de préparation de ces compositions de maquillage.

D'autres objets apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

20 Les compositions de maquillage souples des cils et des sourcils selon l'invention sont constituées d'une phase à base de cire(s) présentant un point de fusion compris entre 50 et 110°C et d'une phase aqueuse à base de polymère(s) filmogène(s) hydrosoluble(s) en solution. Elles sont caractérisées par le fait qu'elles contiennent :

25 (a) de 0 à 14% en poids de cire(s) I ayant un indice de pénétration à l'aiguille à 25°C, mesurée selon la norme REINHOLD, compris entre 1 et 7,5 et de 2 à 40% en poids de cire(s) II ayant un indice de pénétration mesurée à 25°C selon la même norme, compris entre 7,5 et 217; le rapport en poids cire(s) du type I/cire(s) du type II étant inférieur à 2; et

30 (b) comme agent émulsionnant et inhibiteur de la croissance des microorganismes, un mélange comprenant au moins un acylate (C₁₀-C₂₀) de glycéryle oxyéthyléné et au moins un deuxième acylate (C₁₀-C₂₀) de glycéryle oxyéthyléné ou un acylate (C₁₀-C₂₀) de glycéryle non oxyéthyléné, choisis de telle sorte que l'équilibre hydrophile-lipophile ou HLB, au sens de GRIFFIN, final dudit mélange soit compris entre 6
35 et 15. La valeur HLB selon GRIFFIN est définie dans J. Soc. Cosm.

Chem. 1954 (volume 5), pages 249-256.

Le HLB final du mélange émulsionnant est de préférence compris entre 9 et 13,5.

Le HLB final d'un mélange constitué de deux acylates de glycéryle A et B selon l'invention, est déterminé par le calcul du rapport suivant :

$$\text{HLB final} = \frac{X_A \times \text{HLBA} + Y_B \times \text{HLBB}}{X_A + Y_B}$$

où

X_A représente le pourcentage en poids du composant A dans la composition finale;

Y_B représente le pourcentage en poids du composant B;

HLBA et HLBB sont les HLB respectifs des composants A et B.

Les acylates de glycéryle oxyéthylénés et non oxyéthylénés utilisés selon l'invention, sont des mono- ou polyesters ayant un degré de saturation de 0 à 3, de préférence 0. Le nombre de moles d'oxyde d'éthylène varie de 0 à 100, de préférence de 0 à 30, et de manière plus préférée de 15 à 30.

Parmi les acylates de glycéryle non oxyéthylénés utilisés selon l'invention, on peut citer par exemple :

- le stéarate de glycéryle tel que le produit vendu sous la dénomination TEGIN M par la Société GOLDSCHMIDT;

- le laurate de glycéryle tel que le produit vendu sous la dénomination IMWITOR 312 par la Société HULS.

Parmi les acylates de glycéryle oxyéthylénés utilisés selon l'invention, on peut mentionner :

- le stéarate de glycéryle polyéthoxylé à 30 moles d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT S vendu par la Société GOLDSCHMIDT;

- l'oléate de glycéryle polyéthoxylé à 30 moles d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT O vendu par la Société GOLDSCHMIDT;

- le cocoate de glycéryle polyéthoxylé à 30 moles d'oxyde d'éthylène comme le produit VARIONIC LI 13 vendu par la Société

SHEREX;

- l'isostéarate de glycéryle polyéthoxylé à 30 moles d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT L vendu par la Société GOLDSCHMIDT;

5 - le laurate de glycéryle polyéthoxylé à 30 moles d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT I de la Société GOLDSCHMIDT;

- le trioléate de glycéryle polyéthoxylé à 25 moles d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT TO de la Société GOLDSCHMIDT.

10 Les mélanges émulsionnants préférentiels selon l'invention sont constitués d'un acylate ($C_{10}-C_{20}$) de glycéryle oxyéthyléné tel que ceux indiqués ci-dessus, en particulier le stéarate de glycéryle oxyéthyléné dont le nombre d'oxyde d'éthylène est compris entre 15 et 30 et du stéarate de glycéryle.

15 Le mélange émulsionnant selon la présente invention est présent dans les compositions de l'invention dans une proportion comprise entre 0,5 et 15% en poids, de préférence entre 3 et 13% en poids par rapport au poids total de la composition.

20 Les cires utilisées conformément à la présente invention ont un point de fusion compris entre 50 et 110°C et un indice de pénétration à 25°C mesurée selon la norme REINHOLD compris entre 1 et 7,5 (classe I) ou entre 7,5 et 217 (classe II).

25 Le principe de la mesure de la pénétration d'une aiguille selon A. WARTH REINHOLD est décrit dans "The chemistry and technology of Waxes" by Albin WARTH REINHOLD, publishing corporation New York, 1947. Il consiste à mesurer la profondeur, exprimée en millimètres, à laquelle pénètre une aiguille normalisée (pesant 100 g) placée sur la cire pendant 5 secondes.

30 Les cires utilisées conformément à l'invention sont choisies parmi les cires animales, les cires végétales, les cires minérales, les cires synthétiques et les fractions diverses de cires naturelles; toutes ces cires présentant les deux caractéristiques indiquées ci-dessus.

35 Les cires de classe I sont choisies notamment parmi la cire de Candellila, la cire de Carnauba, la cire d'Ouricuri, la cire de canne à sucre, certaines cires de polyéthylène de poids moléculaire tel qu'elles

répondent aux critères des cires I.

Elles sont présentes dans des proportions comprises entre 0 et 14% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les cires de classe II, selon l'invention, sont choisies notamment
5 parmi la cire d'abeilles, les cires de lanoline, les cires de paraffine, les cires de cérasine, les cires microcristallines, les ozokérites, les spermaceti, certaines cires de polyéthylène de poids moléculaire tel qu'elles répondent aux critères des cires II, les huiles végétales hydrogénées.

10 Parmi les huiles végétales hydrogénées, on peut citer les cires de jojoba hydrogénées et les huiles hydrogénées qui sont obtenues par hydrogénation catalytique de corps gras composés de chaîne grasse linéaire ou non en C_8-C_{32} et qui ont les qualités correspondant à la définition des cires. On peut citer notamment l'huile de tournesol
15 hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et la lanoline hydrogénée.

Elles sont présentes dans la composition de l'invention dans des proportions comprises entre 2 et 40% en poids, et de préférence entre 2 et 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

20 Le rapport en poids cire(s) I/cire(s) II est de préférence inférieur à 1,25.

De façon préférentielle, les compositions de maquillage selon l'invention se présentent sous forme d'émulsion cire-dans-eau dont la
25 taille des particules de cire dispersée est supérieure à 1 μm . Cette forme particulière d'émulsion permet de réduire davantage la teneur en conservateurs par rapport à une microémulsion (microdispersion de particules de cire dont les dimensions sont inférieures à 1 μm) pour une activité bactéricide équivalente.

Conformément à une autre caractéristique des compositions selon
30 l'invention, le rapport en poids du mélange émulsionnant mis en oeuvre à la quantité de cire mise en oeuvre est compris entre 0,10 et 0,6, de préférence entre 0,3 et 0,5.

Les compositions selon la présente invention peuvent contenir
35 aussi des charges. Les charges sont soit colorées (pigments), soit non colorées.

Les pigments utilisables conformément à l'invention sont choisis parmi les pigments minéraux, les pigments organiques et les pigments nacrés.

On peut citer, à titre d'exemples de pigments minéraux, le dioxyde de titane (rutile ou anatase) éventuellement traité en surface et codifié dans le Color Index sous la référence (CI 77 891), les oxydes de fer noir, jaune, rouge (CI 77 499 - CI 77 492 - CI 77 491) et le violet de manganèse (CI 77 742), le bleu outremer (CI 77 007), l'oxyde de chrome (CI 77 288), l'hydrate de chrome (CI 77 289), le bleu ferrique (CI 77 510).

Les pigments organiques sont choisis, en particulier, parmi le noir de carbone, les pigments D et C red n°19 (CI 45 170), D et C red n°9 (CI 15 585), D et C red n°21 (CI 45 380), D et C orange n°4 (CI 15 510), D et C orange n°5 (CI 45 370), D et C red n°28 (CI 45 410), D et C red n°13 (CI 15 630), D et C red n°57 (CI 15 850), D et C yellow n°23 (CI 19 140), D et C red n°36 (CI 12 085), D et C Acid red n°95 (CI 45 425), D et C yellow n°6 (CI 15 985), D et C red n°30 (CI 73 360), D et C red n°3 (CI 45 430), et les laques à base de carmin de cochenille (CI 75 470).

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert d'oxyde de titane, l'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec du bleu ferrique, de l'oxyde de chrome, etc., le mica titane avec un pigment organique du type précité, ainsi que ceux à base d'oxychlorure de bismuth.

Les pigments, lorsqu'ils sont utilisés, sont présents dans des proportions de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition suivant la coloration et l'intensité de la coloration que l'on cherche à obtenir.

Les charges non colorées sont choisies notamment parmi :

- le talc, qui est un silicate de magnésium hydraté sous forme de particules généralement de dimensions inférieures à 40 µm;

- les micas, qui sont des aluminosilicates de compositions variées qui se présentent sous la forme d'écailles ayant des dimensions de 2 à 200 µm, de préférence de 5 à 70 µm et une épaisseur de 0,1 à 5 µm, de

préférence de 0,2 à 3 μm . Les micas peuvent être d'origine naturelle (par exemple muscovite, margarite, roscoelite, lipidolite, biotite) ou d'origine synthétique;

- l'amidon, en particulier l'amidon de riz;
- 5 - le kaolin qui est un silicate d'aluminium hydraté, qui se présente sous la forme de particules de forme isotrope ayant des dimensions généralement inférieures à 30 μm ;
- les oxydes de zinc et de titane, généralement utilisés sous la forme de particules ayant des dimensions ne dépassant pas quelques
- 10 micromètres (ou même inférieures à 1 μm dans le cas de l'oxyde de titane);
- le carbonate de calcium;
- le carbonate ou l'hydrocarbonate de magnésium;
- la cellulose microcristalline;
- 15 - les poudres de polymères synthétiques, telles que le polyéthylène, les polyesters (par exemple isophtalate ou téréphtalate de polyéthylène), et les polyamides (par exemple le nylon); les téflons.

Ces charges peuvent représenter jusqu'à 10% du poids total de la composition.

Pigments et charges peuvent être enrobés par des substances telles que des acides aminés, des silicones, des sels métalliques ou du collagène, ou tout autre traitement permettant de modifier leur état de surface.

25 Le (ou les) polymère(s) hydrosoluble(s) contenu(s) dans la phase aqueuse est (ou sont) choisi(s) notamment dans le groupe formé par :

- les dérivés de protéines d'origine animale ou végétale et plus particulièrement les dérivés de kératine, tels que les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques;
- 30 - les dérivés de cellulose, tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose;
- les polymères acryliques, tels que les polyacrylates et les polyméthacrylates, ainsi que les copolymères acryliques;
- 35

- les polyvinylpyrrolidones et les copolymères vinyliques, tels que le copolymère de l'éther méthylvinyle et de l'anhydride maléique ou le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique;

- les polymères naturels, tels que :

5 . les gommes arabiques, la gomme de guar, les dérivés de xanthane et la gomme de karaya;

 . les alginates et les carraghénates;

 . les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés;

 . l'acide désoxyribonucléique et ses sels.

10 La concentration en polymère(s) hydrosoluble(s) dans la solution aqueuse est comprise de préférence entre environ 0,1 et 20% en poids de matières actives, et la concentration en phase aqueuse par rapport au poids total de la composition est comprise de préférence entre 30 et 70%.

15 Les compositions selon l'invention peuvent également contenir, en plus des composants mentionnés précédemment, des ingrédients utilisés de façon classique dans les compositions de maquillage pour les cils et choisis notamment parmi les adoucissants, les conservateurs, les séquestrants, les parfums, les épaississants, les
20 huiles, les silicones, les agents de cohésion, les polymères non-filmogènes, les agents alcalinisants ou acidifiants et les agents reconnus pour leur action bénéfique sur les cils, tels que les vitamines ou les acides aminés.

25 Les compositions de maquillage selon l'invention se présentent sous forme de mascara.

 La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'une composition de maquillage des cils et des sourcils, telle que définie ci-dessus. Ce procédé est caractérisé par le fait que :

30 - dans une première étape, on mélange les composants de la phase grasse, le mélange émulsionnant tensio-actif et les éventuels additifs liposolubles;

 - dans une seconde étape, on ajoute au mélange obtenu, les charges et/ou pigments éventuels;

35 - dans une troisième étape, on disperse dans le mélange résultant la phase aqueuse contenant le (ou les) polymère(s) filmogène(s)

hydrosoluble(s) et les éventuels additifs et/ou ingrédients actifs hydrosolubles, dans la phase grasse.

5 Un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation des mélanges émulsionnants à base d'acylates de glycéryle, tels que définis précédemment, comme agents inhibiteurs de la croissance microbienne dans des émulsions cosmétiques.

10 La demanderesse a constaté, de manière surprenante, que les mélanges émulsionnants selon l'invention présentaient des propriétés inhibitrices vis-à-vis de la croissance de souches microbiennes responsables de la contamination d'émulsions cosmétiques aussi bien au cours de leur fabrication que de leur utilisation. On peut citer en particulier les souches suivantes :

15 Escherichia coli
Pseudomonas aeruginosa
Streptococcus faecalis
Candida albicans
Aspergillus niger

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES

Dans tous les exemples qui suivent, on détermine pour chaque formule cosmétique, de façon quantitative, le pouvoir inhibiteur sur un spectre microbien constitué de souches de collection (American Type Culture Collection) représentant les contaminants potentiels des produits cosmétiques, aussi bien au cours de leur fabrication que de leur utilisation.

Ce spectre est composé de 5 microorganismes :

| | | |
|----|-------------------------------|-------------------|
| | <i>Escherichia coli</i> | (Bactérie Gram -) |
| | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> | (Bactérie Gram -) |
| 10 | <i>Streptococcus faecalis</i> | (Bactérie Gram +) |
| | <i>Candida albicans</i> | (Levure) |
| | <i>Aspergillus niger</i> | (Moisissure) |

Le pouvoir inhibiteur est déterminé selon une méthode basée sur la contamination artificielle de chaque formule cosmétique par un spectre microbien défini, avec suivi de l'évolution de cette contamination dans le temps.

Chaque composition à tester est préalablement soumise à un contrôle de propreté microbiologique avant d'être divisée en 5 fractions de 20 grammes.

Chacune de ces fractions est ensuite inoculée par un des microorganismes précédemment cité, de manière à aboutir à une concentration microbienne d'environ 10^6 germes par gramme de produit.

Les échantillons inoculés sont mis à incuber 7 jours à 22°C, puis sont repris afin d'évaluer leur niveau de contamination par la méthode Pasteurienne traditionnelle.

La différence entre le niveau contamination initial et celui après 7 jours de contact germes/produit, permet de mesurer le pouvoir inhibiteur de la formule.

EXEMPLES I et II

| | I | II |
|--|------|--------------|
| | | (comparatif) |
| - Stéarate d'aminométhyl propanediol (tensio-actif anionique) | | 8,6 |
| 5 - Oléate d'aminométhyl propanediol (tensio-actif anionique) | | 4,1 |
| - Stéarate de glycéryle (TEGIN M de GOLDSCHMIDT) | 3 | |
| - PEG 30 stéarate de glycéryle (TAGAT S de GOLDSCHMIDT) | 7,3 | |
| - Pigments | 5,7 | 5,7 |
| 10 - Paraffine (dureté = 15) | 17,5 | 17,5 |
| - Cire de Carnauba (dureté = 1) | 4,4 | 4,4 |
| - Polymère hydrosoluble | 1,2 | 1,2 |
| - Butyl paraben | 0,1 | 0,1 |
| - Méthyl paraben | 0,2 | 0,2 |
| 15 - EDTA disodique | 0,1 | 0,1 |
| - Agent neutralisant | 0,05 | 0,05 |
| - Alcool phényl éthylique | 0,5 | 0,5 |
| - Eau | qsp | 100 |

20 Le mascara I est conforme à l'invention. Le HLB du mélange émulsionnant stéarate de glycéryle/PEG 30 stéarate de glycéryle est de 11,8.

Le mascara II est un contre-type selon l'art antérieur, contenant des tensio-actifs anioniques.

25 Le mascara I présente un meilleur pouvoir inhibiteur, vis-à-vis des microorganismes, que le mascara II.

Le mascara I est souple et est bien supporté par les personnes ayant les yeux très sensibles.

EXEMPLES III et IV

| | | III | IV |
|----|--|--------------|------|
| | | (comparatif) | |
| 5 | - Méthylglucose sesquistéarate (tensio-actif non-ionique) (Glucate SS (Amerchol)) | 8,4 | |
| | - PEG 20 méthylglucose sesquistéarate (tensio-actif non-ionique) (Glucamate SSE) | 2,1 | |
| | - Stéarate de glycéryle (TEGIN M de GOLDSCHMIDT) | | 2,6 |
| | - PEG 30 stéarate de glycéryle (TAGAT S de GOLDSCHMIDT) | | 7,9 |
| 10 | - Cire d'abeilles (dureté = 14) | 19,5 | 19,5 |
| | - Butyl paraben | 0,1 | 0,1 |
| | - Pigment | 5 | 5 |
| | - Polymère hydrosoluble | 4,8 | 4,8 |
| 15 | - Méthyl paraben | 0,2 | 0,2 |
| | - EDTA disodique | 0,1 | 0,1 |
| | - Agent neutralisant | 0,04 | 0,04 |
| | - Alcool phényléthylique | 0,5 | 0,5 |
| | - Vitamine | 1 | 1 |
| | - Eau | qsp 100 | 100 |

20 Le mascara IV est conforme à l'invention. Le HLB du mélange émulsionnant stéarate de glycéryle/PEG 30 stéarate de glycéryle est de 13,5.

25 Le mascara III est un contre-type selon l'art antérieur, contenant un tensio-actif non-ionique différent des acylates (C_{10} - C_{20}) de glycéryle de l'invention.

Le mascara IV présente un meilleur pouvoir inhibiteur, vis-à-vis des microorganismes, que le mascara III.

Le mascara IV est souple et est bien supporté par les personnes ayant les yeux très sensibles.

EXEMPLE V

| | | |
|----|---|---------|
| | - Laurate de glycéryle (IMWITOR 312 de HULS) | 3,5 |
| | - PEG 30 glycéryl cocoate (VARIONIC LI 63 de SHEREX) | 8 |
| 5 | - Pigment | 6 |
| | - Cire d'abeilles (dureté = 14) | 10 |
| | - Paraffine (dureté = 15) | 6 |
| | - Cire de Carnauba (dureté = 1) | 3 |
| 10 | - Polymères hydrosolubles | 3 |
| | - Méthyl paraben | 0,2 |
| | - Propyl paraben | 0,1 |
| | - EDTA disodique | 0,05 |
| | - Eau | qsp 100 |

15

Le HLB du mélange laurate de glycéryle/PEG 30 cocoate de glycéryle est de 11,9.

Le mascara ainsi obtenu présente un bon pouvoir inhibiteur et un bon confort à l'utilisation. Il est de plus bien supporté par les

20 personnes ayant les yeux très sensibles.

EXEMPLE VI

| | | | |
|----|--|----------------|------|
| | - Stéarate de glycéryle | | 1,9 |
| | - Stéarate de glycéryle oxyéthyléné à 30 moles d'oxyde d'éthylène | | 5,15 |
| | - Cire de Carnauba (dureté = 1) | | 12 |
| 5 | - Paraffine (dureté = 15) | | 8 |
| | - Pigments | | 2 |
| | - Polymères hydrosolubles | | 6,5 |
| | - Neutralisant | qs pH = 7 | |
| | - Conservateurs | qs | |
| 10 | - Eau | qsp | 100 |

Le mascara appliqué sur les cils conserve à ceux-ci leur souplesse.

REVENDICATIONS

1. Composition de maquillage des cils et des sourcils, constituée d'une phase grasse à base de cire(s) ayant un point de fusion compris entre 50 et 110°C et une phase aqueuse à base de polymère(s) filmogène(s) hydrosoluble(s) en solution, caractérisée par le fait qu'elle contient :

(a) de 0 à 14% en poids par rapport au poids total de la composition, de cire(s) I ayant un indice de pénétration à l'aiguille à 25°C selon la norme REINHOLD, compris entre 1 et 7,5, et de 2 à 40% en poids de cire par rapport au poids total de la composition de cire(s) II ayant un indice de pénétration à l'aiguille à 25°C selon la même norme, compris entre 7,5 et 217; le rapport en poids cire(s) du type I/cire(s) du type II étant inférieur à 2;

(b) et à titre d'émulsifiant et d'agent inhibiteur de la croissance de microorganismes, un mélange comprenant au moins un acylate (C₁₀-C₂₀) de glycéryle oxyéthyléné et au moins un deuxième acylate (C₁₀-C₂₀) de glycéryle oxyéthyléné ou un acylate (C₁₀-C₂₀) non oxyéthyléné, choisis de telle sorte que le HLB, au sens de GRIFFIN, final dudit mélange soit compris entre 6 et 15.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les acylates de glycéryle oxyéthylénés et non oxyéthylénés du mélange émulsifiant sont des mono- ou polyesters de glycéryle dont le degré de saturation varie de 0 à 3 et pour lesquels le nombre de moles d'oxyde d'éthylène varie de 0 à 100.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les acylates de glycéryle oxyéthylénés sont choisis parmi le stéarate de glycéryle, l'oléate de glycéryle, le cocoate de glycéryle, le laurate de glycéryle et l'isostéarate de glycéryle polyéthoxylés ayant 30 moles d'oxyde d'éthylène et le trioléate de glycéryle polyéthoxylé ayant 25 moles d'oxyde d'éthylène.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les acylates de glycéryle non oxyéthylénés sont choisis parmi le stéarate de glycéryle et le laurate de glycéryle.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,

caractérisée par le fait que le mélange émulsionnant est constitué d'un acylate de glycéryle oxyéthyléné et du stéarate de glycéryle.

5 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le mélange émulsionnant d'acylate de glycéryle est compris dans une proportion de 0,5 à 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

10 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que les cires présentes dans la phase grasse sont choisies parmi les cires minérales, les cires synthétiques, les cires animales présentant un point de fusion compris entre 50 et 110°C et une pénétration à l'aiguille à 25°C selon la norme REINHOLD comprise entre 1 et 7,5 (groupe I) ou comprise entre 7,5 et 217 (groupe II).

15 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que les cires du type I sont choisies parmi la cire de Candellila, la cire de Carnauba, la cire d'Ouricuri, la cire de canne à sucre, des cires de polyéthylène dont le poids moléculaire est tel qu'elles soient de type I.

20 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que les cires du type II sont choisies parmi la cire d'abeilles, les cires de lanoline, les cires de paraffine, les cires de cérasine, les cires microcristallines, les ozokérites, les spermaceti, des cires de polyéthylène dont le poids moléculaire est tel qu'elles soient de type II, les huiles végétales hydrogénées.

25 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que le rapport en poids cire(s) de type I/cire(s) de type II est inférieur à 1,25.

30 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'elle contient de 2 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition de cire(s) du type II.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'émulsion cire-dans-eau, dans laquelle les particules de cire dispersée ont des dimensions supérieures à 1 µm.

35 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12,

caractérisée par le fait que le rapport en poids du mélange émulsionnant d'acylates de glycéryle par rapport à la cire est compris entre 0,1 et 0,6.

5 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des charges colorées ou non colorées.

15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait que le (ou les) polymère(s) hydrosoluble(s) filmogène(s) contenu(s) dans la phase aqueuse est (sont) choisi(s) dans
10 le groupe constitué par :

- les dérivés de protéines d'origine animale ou végétale;
- les dérivés de cellulose;
- les polymères acryliques;
- les polyvinylpyrrolidones et les copolymères vinyliques;
- 15 - les gommes arabiques, la gomme de guar, les dérivés de xanthane, la gomme de karaya, les alginates, les carraghénates, les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés, l'acide désoxyribonucléique et ses sels.

20 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait que la concentration en polymère(s) hydrosoluble(s) filmogène(s) dans la solution aqueuse est comprise entre environ 0,1 et 20% en poids en matière active, et que la concentration en phase aqueuse est comprise entre 30 et 70% en poids par rapport au poids total de la composition.

25 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des adoucissants, des conservateurs, des séquestrants, des parfums, des épaississants, des huiles, des silicones, des agents de cohésion, des polymères non filmogènes, des alcalinisants ou des acidifiants, des vitamines ou des
30 acides aminés, ou autre additif ou agent actif classique utilisé dans les compositions de maquillage pour cils.

35 18. Utilisation d'un mélange comprenant au moins un acylate (C_{10} - C_{20}) de glycéryle oxyéthyléné et au moins un deuxième acylate (C_{10} - C_{20}) de glycéryle oxyéthyléné ou un acylate non oxyéthyléné, choisis de telle sorte que le HLB final, au sens de GRIFFIN, dudit

mélange, soit compris entre 6 et 15, comme agent inhibiteur de la croissance de microorganismes dans des émulsions cosmétiques.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/FR 94/01444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/032

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| Y | EP,A,0 557 196 (L'OREAL) 25 August 1993 see page 12; example 11 see page 3, line 7 - line 11 see page 14; example 20 see page 9; example D --- | 1-18 |
| Y | GB,A,2 167 301 (L'OREAL) 29 May 1986 see page 6; example 4 --- | 1-18 |
| A | EP,A,0 243 145 (KABARA J.J.) 28 October 1987 see page 8 - page 9; example 4 see claim 1 --- -/-- | 1-18 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April 1995

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boulois, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 94/01444

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | EP,A,0 024 031 (STERLING DRUG INC) 18 February 1981 see page 2, line 2 - line 20 see page 8, line 5 - line 14 see page 11 - page 12; example 4 --- | 1-12 |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 1584 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D05, AN 84-091009 & JP,A,58 180 410 (SHISEIDO KK & OKURA DENKI KK) , 21 October 1983 see abstract --- | 1 |
| A | FR,A,2 666 015 (L'OREAL) 28 February 1992 see page 3, line 30 - page 4, line 2 see page 8 - page 9; example 1 --- | 1-18 |
| A | EP,A,0 394 078 (L'OREAL) 24 October 1990 see page 2, line 50 - page 3, line 39 see page 10; example K see page 18 - page 19; example 7 --- | 1-18 |
| A | EP,A,0 446 094 (L'OREAL) 11 September 1991 see page 7 - page 8; examples 28-40 ----- | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. nat. Application No

PCT/FR 94/01444

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|--|--|
| EP-A-0557196 | 25-08-93 | FR-A- 2687569 CA-A- 2089984 JP-A- 6009341 | 27-08-93 22-08-93 18-01-94 |
| GB-A-2167301 | 29-05-86 | FR-A- 2573305 AU-B- 578767 AU-A- 5026685 BE-A- 903669 CA-A- 1253083 CH-A- 666615 DE-A- 3541008 JP-C- 1585861 JP-B- 2012923 JP-A- 61171412 NL-A- 8503200 US-A- 5053220 | 23-05-86 03-11-88 29-05-86 20-05-86 25-04-89 15-08-88 22-05-86 31-10-90 30-03-90 02-08-86 16-06-86 01-10-91 |
| EP-A-0243145 | 28-10-87 | AU-B- 607133 AU-A- 7180387 CA-A- 1302280 DE-A- 3786481 DE-T- 3786481 EP-A- 0530861 ES-T- 2058109 JP-A- 62267225 US-A- 5208257 | 28-02-91 22-10-87 02-06-92 19-08-93 18-11-93 10-03-93 01-11-94 19-11-87 04-05-93 |
| EP-A-0024031 | 18-02-81 | AT-T- 5330 AU-A- 6118180 CA-A- 1168949 JP-A- 56032598 US-A- 4420484 US-E- RE32300 | 15-12-83 19-02-81 12-06-84 02-04-81 13-12-83 02-12-86 |
| FR-A-2666015 | 28-02-92 | NONE | |
| EP-A-394078 | 24-10-90 | LU-A- 87457 CA-A- 2010824 DE-T- 69001947 JP-A- 3002112 | 19-09-90 24-08-90 23-12-93 08-01-91 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Appl. No.

PCT/FR 94/01444

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A-394078 | | US-A- 5306488 | 26-04-94 |
| EP-A-446094 | 11-09-91 | FR-A- 2658829 | 30-08-91 |
| | | AT-T- 120224 | 15-04-95 |
| | | JP-A- 5220383 | 31-08-93 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No

PCT/FR 94/01444

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/032

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| Y | EP,A,0 557 196 (L'OREAL) 25 Août 1993 voir page 12; exemple 11 voir page 3, ligne 7 - ligne 11 voir page 14; exemple 20 voir page 9; exemple D --- | 1-18 |
| Y | GB,A,2 167 301 (L'OREAL) 29 Mai 1986 voir page 6; exemple 4 --- | 1-18 |
| A | EP,A,0 243 145 (KABARA J.J.) 28 Octobre 1987 voir page 8 - page 9; exemple 4 voir revendication 1 --- -/-- | 1-18 |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 Avril 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09.05.95

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Boulois, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dcm. Internationale No
PCT/FR 94/01444

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|---|-------------------------------|
| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | EP,A,0 024 031 (STERLING DRUG INC) 18 Février 1981 voir page 2, ligne 2 - ligne 20 voir page 8, ligne 5 - ligne 14 voir page 11 - page 12; exemple 4 --- | 1-12 |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 1584 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D05, AN 84-091009 & JP,A,58 180 410 (SHISEIDO KK & OKURA DENKI KK) , 21 Octobre 1983 voir abrégé --- | 1 |
| A | FR,A,2 666 015 (L'OREAL) 28 Février 1992 voir page 3, ligne 30 - page 4, ligne 2 voir page 8 - page 9; exemple 1 --- | 1-18 |
| A | EP,A,0 394 078 (L'OREAL) 24 Octobre 1990 voir page 2, ligne 50 - page 3, ligne 39 voir page 10; exemple K voir page 18 - page 19; exemple 7 --- | 1-18 |
| A | EP,A,0 446 094 (L'OREAL) 11 Septembre 1991 voir page 7 - page 8; exemples 28-40 ----- | 1 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No
PCT/FR 94/01444

107718 34762444

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP-A-0557196 | 25-08-93 | FR-A- 2687569 | 27-08-93 |
| | | CA-A- 2089984 | 22-08-93 |
| | | JP-A- 6009341 | 18-01-94 |
| ----- | | | |
| GB-A-2167301 | 29-05-86 | FR-A- 2573305 | 23-05-86 |
| | | AU-B- 578767 | 03-11-88 |
| | | AU-A- 5026685 | 29-05-86 |
| | | BE-A- 903669 | 20-05-86 |
| | | CA-A- 1253083 | 25-04-89 |
| | | CH-A- 666615 | 15-08-88 |
| | | DE-A- 3541008 | 22-05-86 |
| | | JP-C- 1585861 | 31-10-90 |
| | | JP-B- 2012923 | 30-03-90 |
| | | JP-A- 61171412 | 02-08-86 |
| | | NL-A- 8503200 | 16-06-86 |
| | | US-A- 5053220 | 01-10-91 |
| ----- | | | |
| EP-A-0243145 | 28-10-87 | AU-B- 607133 | 28-02-91 |
| | | AU-A- 7180387 | 22-10-87 |
| | | CA-A- 1302280 | 02-06-92 |
| | | DE-A- 3786481 | 19-08-93 |
| | | DE-T- 3786481 | 18-11-93 |
| | | EP-A- 0530861 | 10-03-93 |
| | | ES-T- 2058109 | 01-11-94 |
| | | JP-A- 62267225 | 19-11-87 |
| | | US-A- 5208257 | 04-05-93 |
| ----- | | | |
| EP-A-0024031 | 18-02-81 | AT-T- 5330 | 15-12-83 |
| | | AU-A- 6118180 | 19-02-81 |
| | | CA-A- 1168949 | 12-06-84 |
| | | JP-A- 56032598 | 02-04-81 |
| | | US-A- 4420484 | 13-12-83 |
| | | US-E- RE32300 | 02-12-86 |
| ----- | | | |
| FR-A-2666015 | 28-02-92 | AUCUN | |
| ----- | | | |
| EP-A-394078 | 24-10-90 | LU-A- 87457 | 19-09-90 |
| | | CA-A- 2010824 | 24-08-90 |
| | | DE-T- 69001947 | 23-12-93 |
| | | JP-A- 3002112 | 08-01-91 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dern. Internationale No

PCT/FR 94/01444

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP-A-394078 | | US-A- 5306488 | 26-04-94 |
| ----- | | | |
| EP-A-446094 | 11-09-91 | FR-A- 2658829 | 30-08-91 |
| | | AT-T- 120224 | 15-04-95 |
| | | JP-A- 5220383 | 31-08-93 |
| ----- | | | |